

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B1)

(11)特許番号

第2905473号

(45)発行日 平成11年(1999)6月14日

(24)登録日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.<sup>®</sup>  
C 22 F 1/10  
// C 22 C 19/05  
C 22 F 1/00  
識別記号  
6 0 6  
6 5 0  
6 5 1

F I  
C 22 F 1/10  
C 22 C 19/05  
C 22 F 1/00  
H  
C  
6 0 6  
6 5 0 A  
6 5 1 B

請求項の数2(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-66204

(73)特許権者 390002901

科学技術庁金属材料技術研究所長  
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(22)出願日 平成10年(1998)3月2日

(73)特許権者 000000974

川崎重工業株式会社  
兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番  
1号

(23)審査請求日 平成10年(1998)3月2日

(72)発明者 小林 敏治

茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術庁金属材料技術研究所内

(72)発明者 小泉 裕

茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術庁金属材料技術研究所内

(74)代理人 弁理士 高 雄次郎

審査官 小川 武

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 Ni基一方向凝固合金の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 Co 10~14wt%、Cr 2~3wt%、Mo 1.5~2.5wt%、W 5~6.5wt%、Al 5.7~6.3wt%、Ta 5.5~6.5wt%、Re 4.5~5wt%、Hf 0.01~0.3wt%、Co 0.01~0.3wt%、B 0.01~0.03wt%及び残部がNiと不可避不純物からなる一方向凝固合金鋳造物を750~1200°Cの温度において2段階で時効処理することを特徴とするNi基一方向凝固合金の製造方法。

【請求項2】 Co 10~14wt%、Cr 2~3wt%、Mo 1.5~2.5wt%、W 5~6.5wt%、Al 5.7~6.3wt%、Ta 5.5~6.5wt%、Re 4.5~5wt%、Hf 0.01~0.3wt%

%、Co 0.01~0.3wt%、B 0.01~0.03wt%及び残部がNiと不可避不純物からなる一方向凝固合金鋳造物を750~1200°Cの温度において2段階で時効処理することを特徴とするNi基一方向凝固合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ジェットエンジンや産業用ガスタービン等のタービンブレードやタービンペーン等に用いられるNi基一方向凝固合金の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、この種のNi基一方向凝固 (Directional Solidified: DS) 合金としては、商用のIN792 (Co 9.0wt%、

Cr 12. 7 wt %, Mo 2. 0 wt %, W 3. 9 wt %, Al 3. 2 wt %, Ta 3. 9 wt %, Co. 21 wt %, Bo. 0.2 wt %, Ti 4. 2 wt %, Zr 0. 10 wt %, 残部がNi)、René 80 (Co 9. 5 wt %, Cr 14. 0 wt %, Mo 4. 0 wt %, W 4. 0 wt %, Al 3. 0 wt %, Co. 17 wt %, Bo. 0.15 wt %, Ti 5. 0 wt %, Zr 0. 03 wt %, 残部がNi)、Mar-M 247 (Co 10. 0 wt %, Cr 8. 5 wt %, Mo 0. 65 wt %, W 10. 0 wt %, Al 5. 6 wt %, Ta 3. 0 wt %, Hf 1. 4 wt %, Co. 16 wt %, Bo. 0.15 wt %, Ti 1. 0 wt %, Zr 0. 04 wt %, 残部がNi)等が知られており、これらのNi基一方向凝固合金は、Ni基単結晶 (Single Crystal : SC) 合金に比べて高温強度で劣るもの、鋳造時の方向性や割れ等の欠陥が少ないため、製造歩留まりが良く、又、複雑な熱処理を必要としない点で優れている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ジェットエンジンや産業用ガスタービン等の効率を高めるには、燃焼ガス温度を高めるのが最も効果的な方法であるので、高温強度、延性及び耐高温腐食性に一層優れたNi基一方向凝固合金の出現が望まれている。そこで、本発明は、高温強度、延性及び耐高温腐食性に格段に優れたNi基一方向凝固合金の製造方法の提供を目的とする。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明の第1のNi基一方向凝固合金の製造方法は、Co 10~14 wt %, Cr 2~3 wt %, Mo 1. 5~2. 5 wt %, W 5~6. 5 wt %, Al 5. 7~6. 3 wt %, Ta 5. 5~6. 5 wt %, Re 4. 5~5 wt %, Hf 0. 01~0. 3 wt %, Co. 0. 01~0. 3 wt %, Bo. 0. 01~0. 03 wt %及び残部がNiと不可避不純物からなる一方向凝固合金鋳造物を1250~1300°Cの温度において溶体化熱処理した後、750~1200°Cの温度において2段階で時効処理することを特徴とする。第2のNi基一方向凝固合金の製造方法は、Co 10~14 wt %, Cr 2~3 wt %, Mo 1. 5~2. 5 wt %, W 5~6. 5 wt %, Al 5. 7~6. 3 wt %, Ta 5. 5~6. 5 wt %, Re 4. 5~5 wt %, Hf 0. 01~0. 3 wt %, Co. 0. 01~0. 3 wt %, Bo. 0. 01~0. 03 wt %及び残部がNiと不可避不純物からなる一方向凝固合金鋳造物を750~1200°Cの温度において2段で時効処理することを特徴とする。

【0005】Co (コバルト) は、Al等によるガムプライム ( $\gamma'$ ) 相析出硬化型のNi基合金において、溶体化熱処理により添加元素を十分に素地中に固溶さ

せ、続く時効処理により  $\gamma'$  相として均一微細に析出されることによって、良好な高温強度が得られる。Coの含有量が、10 wt %未満であると、溶体化熱処理温度幅が狭くなる一方、14 wt %を超えると、 $\gamma'$  相の析出量が少くなり、高温強度が低下する。好ましい含有量は、11~13 wt %である。

【0006】Cr (クロム) は、合金の耐酸化性、耐食性に寄与するもので、その含有量が2 wt %未満であると、耐高温腐食性が低下し、3 wt %を超えると、有害相であるTCP相を生成する。好ましい含有量は、2. 5~3 wt %である。

【0007】Mo (モリブデン) は、素地中に固溶して高温強度を上昇させると共に、析出硬化によって高温強度に寄与し、その含有量が、1. 5 wt %未満であると、ガンマ ( $\gamma$ ) 相と  $\gamma'$  相のミスフィットを負することによって得られるラフト効果が十分でない一方、2. 5 wt %を超えると、TCP相を生成する。好ましい含有量は、1. 8~2. 2 wt %である。

【0008】W (タンゲステン) は、Moと同様に固溶強化と析出硬化の作用があり、その含有量が、5 wt %未満であると、固溶強化が不完全となってクリープ強度を低下させる一方、6. 5 wt %を超えると、TCP相を生成する。好ましい含有量は、5. 5~6. 2 wt %である。

【0009】Al (アルミニウム) は、 $\gamma'$  相の析出に必要なものであり、その含有量が、5. 7 wt %未満であると、 $\gamma'$  相の析出量が少なくて高温強度が低下する一方、6. 3 wt %を超えると、共晶  $\gamma'$  相が多量となって溶体化熱処理が困難となる。好ましい含有量は、5. 9~6. 1 wt %である。

【0010】Ta (タンタル) は、Moと同様に固溶強化及び  $\gamma'$  相析出硬化による高温強度の向上に寄与し、その含有量が、5. 5 wt %未満であると、 $\gamma'$  相の固溶強化が不足し高温強度を低下させる一方、6. 5 wt %を超えると、共晶  $\gamma'$  相が多量になって溶体化熱処理が困難となる。好ましい含有量は、5. 7~6. 2 wt %である。

【0011】Hf (ハフニウム) は、一方向凝固による柱状結晶化の際、粒界強化に寄与するものであり、その含有量が、0. 01 wt %未満であると、粒界強化効果が得られず、凝固中に粒界に沿って縦割れが生じる一方、0. 3 wt %を超えると、酸素と結合し、合金内に酸化物を生成し、割れを生ずる。好ましい含有量は、0. 05~0. 2 wt %である。

【0012】Re (レニウム) は、相安定化に寄与するものであり、その含有量が、4. 5 wt %未満であると、 $\gamma'$  相の固溶強化が不足して高温強度が低下する一方、5 wt %を超えると、TCP相を生成し、溶体化熱処理の温度幅を狭くする。好ましい含有量は、4. 7~5 wt %である。

【0013】C(カーボン)は、粒界強化に寄与し、その含有量が、0.01wt%未満であると、粒界強化効果が得られない一方、0.3wt%を超えると、延性を害する。好ましい含有量は、0.05~0.1wt%である。

【0014】B(ホウ素)は、Cと同様に粒界強化に寄与するものであり、その含有量が、0.01wt%未満であると、粒界強化効果が得られない一方、0.03wt%を超えると、延性を害する。好ましい含有量は、0.01~0.02wt%である。

【0015】なお、粒界強化の目的で、0.3wt%以下のZr(ジルコニウム)を添加してもよい。又、Ni基超合金に通常添加されるTi(チタン)、Nb(ニオブ)、V(バナジウム)を単独あるいは複合的に添加してもよい。ただし、添加量は、Tiが2wt%以下、Nbが2wt%以下、Vが0.5wt%以下が望ましい。

【0016】溶体化熱処理の温度が、1250°C未満であると、 $\gamma'$ 相の固溶化が十分に行われず、引き続き行われる時効処理による析出が不十分となる一方、1300°Cを超えると、部分溶融を生じて強度が劣化しやすくなる。好ましい溶体化熱処理温度は1260~1290°Cである。

【0017】時効処理の温度が、750°C未満であると、合金中の拡散係数が小さくなるため、十分な量の析出 $\gamma'$ が得られなくなる一方、1200°Cを超えると、時効により析出 $\gamma'$ が粗大化して強度が低下する。好ましい時効処理温度は、850~1160°Cである。第1段階の時効処理の温度は、1080~1160°Cが好ましく、1080°C未満であると析出 $\gamma'$ の配列が乱れると共に強度が低下し、1160°Cを超えると析出 $\gamma'$ が粗大化する。又、第2段階の時効処理の温度は、850~900°Cが好ましく、この範囲を外れると、温度が高すぎても低すぎても $\gamma'$ 析出量が減少して強度が低下する。

【0018】なお、溶体化熱処理の時間は、1~6時間が好ましく、1時間未満であると $\gamma'$ の十分な固溶化が得られず、又、6時間を超えると表面層の劣化やコスト

上昇を招く。又、時効処理の時間は、第1段階で1~8時間、第2段階で8~32時間、全体で9~40時間が好ましく、第1段階で1時間未満であると析出 $\gamma'$ の配列が乱れ、8時間を超えると析出 $\gamma'$ が粗大し、いずれでも強度低下を招く。第2段階で8時間未満であると析出 $\gamma'$ 量が不十分で、32時間を超えるとコスト上昇を招く。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について具体的な実施例を参照して説明する。

#### 実施例1

先ず、Co 12wt%、Cr 3wt%、Mo 2wt%、W 6wt%、Al 6wt%、Ta 6wt%、Hf 0.1wt%、Re 5wt%、Co. 0.7wt%、B0.015wt%、残部がNiと不可避不純物からなる4つの一方向凝固合金鉄造物を真空中において200mm/hの凝固速度で溶解鉄造して得た。次に、各一方向凝固合金鉄造物を、真空中において1225°Cの温度で1時間予熱した後、1275°Cの温度に昇温してこの温度で5時間保持してから空冷する、溶体化熱処理し、かかる後に、真空中において1150°Cの温度で5時間保持してから空冷する第1段と、真空中において870°Cの温度で20時間保持してから空冷する第2段の2段階で時効処理した。次いで、各一方向凝固合金鉄造物を平行部直径4mm、長さ20mmのテストピース(No. 1~4)に加工し、表1に示す条件で各テストピースのクリープ試験を行ったところ、寿命、伸び及び絞りは、表1に示すようになり、又、LMP( $T(20+10g(t_r)) \times 1000$ )、T: Temperature, K,  $t_r$ : Rupture life, h)は、表1及びラーソンミラーパラメータを用いて表わし、かつ商用のNi基一方向凝固合金IN792、René80、Mar-M247のそれを併記した図1に示すようになった。

#### 【0020】

#### 【表1】

テストピース No.	温度 (°C)	応力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	寿命 (h)	伸び (%)	絞り (%)	LMP P=20 ( $\times 1000$ )
1	1100	1.4	93.43	11.4	18.4	30.17
2	900	4.0	518.9	10.8	17.9	26.65
3	1040	1.4	884.07	18.6	32.3	30.13
4	1000	2.0	444.33	18.8	18.7	28.83
5	900	4.0	300.75	13.3	13.7	26.37
6	1100	1.4	50.7	15.3	40.8	29.80

【0021】図1において左上部は、低温で高応力の結果を表し、右下部は、高温で低応力の結果を表しており、曲線が右へ行くほどクリープ強度が高いこととなる。図1から、実施例1のNi基一方向凝固合金は、商用のNi基一方向凝固合金IN792、René80、Mar-M247に比べ低温高応力側から高温低応力側までの広範囲に亘りクリープ強度が格段に優れていることがわかる。なお、196 MPaの応力で1000時間クリープ耐用温度は、商用のNi基一方向凝固合金Mar-M247のそれより約50°C上昇した。

【0022】一方、テストピース(直径6mm、長さ4.5mm)の耐食試験を行ったところ、商用のNi基一方向凝固合金IN792、René80、Mar-M247のそれを併記する図2に示すようになった。耐食試験は、25%NaCl+75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶融塩を用い、これを900°Cの温度に保持し、テストピースを20時間全浸漬させ、表面からの腐食深さで評価した。図2から実施例1のNi基一方向凝固合金は、高温耐食性が商用のNi基一方向凝固合金IN792、René80と遜色がないことがわかる。なお、商用のNi基一方向凝固合金Mar-M247は全量消失してしまった。

### 【0023】実施例2

実施例1と同様にして得た2つの一方向凝固合金を、先ず、真空中において1150°Cの温度で5時間保持してから空冷する第1段と、真空中において870°Cの温度で20時間保持してから空冷する第2段の2段階で時効処理した。次に、両一方向凝固合金鋳造物を実施例1と同様に加工してテストピース(No.5, 6)とし、表1に示す条件で両テストピースのクリープ試験を行ったところ、寿命、伸び及び絞りは、表1に示すようになり、又、LMPは、表1及び図1に示すようになった。表1から、実施例2のNi基一方向凝固合金は、実施例1のものよりクリープ強度で幾分劣るもの延性に優れていることがわかる。又、図1から、実施例2のNi基一方向凝固合金は、商用のNi基一方向凝固合金IN7

92、René80、Mar-M247に比べクリープ強度が低温高応力側から高温低応力側までの広範囲に亘り格段に優れていることがわかる。一方、テストピースの耐食試験を行ったところ、実施例1のテストピースと同様の結果となった。

### 【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の第1のNi基一方向凝固合金の製造方法によれば、Hfが柱状結晶化時の粒界強化に寄与すると共に、Reが相安定化に寄与し、かつC及びBが粒界強化に寄与するので、従来のNi基一方向凝固合金に比べて高温強度、延性及び耐高温腐食性に格段に優れたものとすことができ、特にクリープ強度を重視した場合に好適である。又、第2のNi基一方向凝固合金の製造方法によれば、第1のものと同様の作用効果を奏し、特に延性を重視した場合に好適である。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るNi基一方向凝固合金及び従来のNi基一方向凝固合金のクリープ試験結果をラーソンミラーパラメータを用いて表わした説明図である。

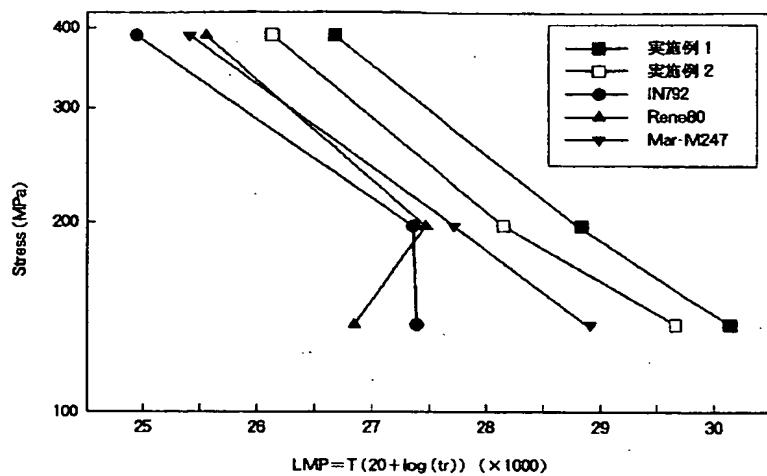
【図2】本発明に係るNi基一方向凝固合金及び従来のNi基一方向凝固合金の耐食試験結果を表わした説明図である。

### 【要約】

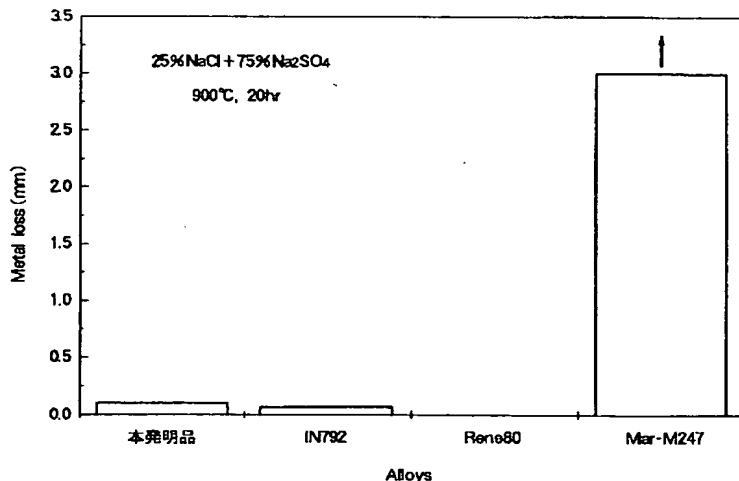
【課題】 高温強度、延性及び耐高温腐食性に格段に優れたNi基一方向凝固合金の製造方法を提供する。

【解決手段】 Co 10~14 wt%、Cr 2~3 wt%、Mo 1.5~2.5 wt%、W 5~6.5 wt%、Al 5.7~6.5 wt%、Ta 5.5~6.5 wt%、Re 4.5~5 wt%、Hf 0.01~0.3 wt%、Co 0.01~0.3 wt%、B 0.01~0.03 wt%及び残部がNiと不可避不純物からなる一方向凝固合金鋳造物を1250~1300°Cの温度において溶体化熱処理した後、750~1200°Cの温度において2段階で時効処理する。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
C 22 F 1/00識別記号  
6 9 1F I  
C 22 F 1/00

6 9 1 B

(72) 発明者 原田 広史  
茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術庁金属材料技術研究所内

(72) 発明者 山縣 敏博  
茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術庁金属材料技術研究所内

(72) 発明者 田村 朗  
千葉県八千代市上高野1780番地 川崎重工業株式会社八千代工場内

(72) 発明者 新田 誠也  
岐阜県各務原市川崎町1番地 川崎重工業株式会社岐阜工場内

## (56)参考文献

特開 昭54-58621 (J P. A)  
特開 平2-153037 (J P. A)  
特開 平2-149627 (J P. A)  
小林ら”第3世代Ni基一方向凝固超  
合金の設計”, 材料とプロセス, Vol. 1  
11 (1998), No. 3, P472  
原田ら”ガスターイン用超合金の現状  
と将来展望”, 材料科学, Vol. 1, 34,  
No. 2, P630-70

## (58)調査した分野(Int. Cl. 6, D曰名)

C22F 1/10  
C22C 19/05